



0 374 461
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑤ Int. Cl.⁵: **C10L 1/14**

②② Anmeldetag: 10.11.89

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr.**
Damaschkeweg 1
D-6710 Frankenthal(DE)
 Erfinder: **Rath, Hans Peter, Dr.**
Friedhofstrasse 7
D-6718 Gruenstadt(DE)
 Erfinder: **Jakob, Claus Peter**
Berliner Ring 18
D-6806 Viernheim(DE)
 Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Ⓔ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

⑤4 Kraftstoffe für Verbrennungsmaschinen.

⑤7 Kraftstoffe für Verbrennungsmaschinen, enthaltend geringe Mengen an Additiven, bestehend aus

- a) an sich bekannten Amino- oder Amidgruppen enthaltenden Detergentien zur Reinigung bzw. Reinhaltung des Einlaßsystems und
- b) als Trägeröl einer Mischung aus
 - ba) Polyethern auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer Molmasse von mindestens 500 und
 - bb) Estern aus Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren und Alkanolen oder Polyolen, wobei diese Ester eine Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100 °C aufweisen.

EP 0 374 461 A1

Kraftstoffe für Verbrennungsmaschinen

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Verbrennungsmaschinen, die geringe Mengen an Additiven bestehend aus an sich bekannten Amino- oder Amidgruppen enthaltenden Detergentien zur Reinigung bzw. Reinhaltung des Kraftstoffeinlaßsystems und als Trägeröl einer Mischung aus Polyethern und Alkanol oder Polyol Estern enthalten.

Die Verwendung von Detergentien als Wirkstoffe für Kraftstoffzusätze zur Reinigung und Reinhaltung des Gemischbildungs- und Einlaßsystems von Ottomotoren (Vergaser, Einspritzdüsen, Einlaßventile, Gemischverteilungssystem) ist bekannt.

Bei der praktischen Anwendung werden in der Regel die Detergentien der unterschiedlichsten chemischen Zusammensetzung mit sogenannten Trägerölen kombiniert. Die Trägeröle üben eine Lösungsmittel- bzw. Waschfunktion in Kombination mit den Detergentien aus. Bei den Trägerölen handelt es sich in der Regel um hochsiedende, viskose, thermostabile Flüssigkeiten. Sie überziehen die heiße Metalloberfläche (z.B. die Einlaßventile) mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm und verhindern bzw. verzögern dadurch die Bildung bzw. Ablagerung von Zersetzungsprodukten an den Metalloberflächen. In der Praxis werden vielfach hochsiedende, raffinierte Mineralölfractionen (meist Vakuumdestillate) als Trägeröle eingesetzt. Ein besonders gutes Trägeröl ist Brightstock in Kombination mit niedriger siedenden hochraffinierten Schmierölfractionen. Als Trägeröle wurden weiterhin auch Synthesekomponenten verwendet. Insbesondere Ester sind als geeignete Trägeröle beschrieben worden (z.B. DE 10 62 484, DE 21 29 461 und DE 23 04 086).

Gleichermaßen wurden schon als Kraftstoffadditive bzw. als Bestandteil von Kraftstoffadditivmischungen auch Polyether eingesetzt.

Die Wirkung bekannter Detergentien zur Reinigung bzw. Reinhaltung des Einlaßsystems ist sehr stark dosierungsabhängig. Daneben spielen die Motorkonstruktion, die Fahrbedingungen sowie insbesondere die Zusammensetzung des Kraftstoffs eine entscheidende Rolle. Kraftstoffe mit hohen Anteilen an olefinreichen Fraktionen (Diolefine im unteren Siedebereich sowie Crackkomponenten aus thermischen und katalytischen Crackanlagen, Visbreakerbenzin, Kokerbenzin und insbesondere hochsiedende Pyrolyse-benzinfraktionen) neigen besonders zur Bildung von Ablagerungen im Einlaßsystem von Ottomotoren. Zur Reinhaltung der Vergaser solcher Motoren genügt es, die bekannten Detergentien in Dosierungen von 100 - 200 ppm einzusetzen. Für moderne Hochleistungsmotoren ist jedoch die Reinhaltung und Reinigung des gesamten Einlaßsystems, insbesondere der Einlaßventile für einen störungsfreien Fahrbetrieb unabdingbare Voraussetzung. Um dies zu erreichen, müssen die bekannten Detergentien in Dosierungen von über 200 z.T. bis 1000 ppm dosiert werden. Derart hohe Detergens-Konzentrationen führen jedoch zu unerwünschten Nebenreaktionen.

So neigen Detergentien auf Basis von Polyisobuten mit Molekulargewicht \overline{M}_n 950 und höher zur Bildung klebriger Rückstände an den Ventilschäften. Dies führt im Extremfall zum sogenannten "Ventilstecken". Da die Ventile unter diesen Verhältnissen im Extremfall nicht mehr schließen, kann ein solcher Motor nicht mehr gestartet werden.

Alle bekannten Detergentien sind hochsiedende bzw. schwer verdampfbare Substanzen. Durch die im täglichen Fahrbetrieb unvermeidbare Benzinverdünnung im Motorenöl werden auch die Detergentien in merklichen Konzentrationen im Laufe eines Ölwechselintervalls im Motorenöl angereichert. Während die Benzinkomponenten, insbesondere bei warmgefahrenen Motoren allmählich aus dem Öl verdampfen, verbleiben die Detergentien im Ölsumpf. Dies führt im Laufe eines Ölwechselintervalls zur Ölaufdickung, die Motorenölviskosität steigt an, das Motorenöl wird zunehmend mit Fremdstoffen beladen und die Dispergierwirkung des Öles für Feststoffe reicht nicht mehr aus. Es kommt noch vor dem Ende des Ölwechselintervalls zu Abscheidungen und zur Ölverschlämmung.

Da die Anreicherung von Detergentien im Motorenöl proportional zur Dosierung der Kraftstoffadditive verläuft, bestand wegen der in der Praxis zunehmend längeren Ölwechselfristen deshalb die Aufgabe, solche Additivpakete zu entwickeln, die mit einer relativ geringen Grunddosierung an Detergentien auskommen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich durch die Verwendung bestimmter Trägerölgemische bestehend aus Polyethern und hochsiedenden oder schwer verdampfenden aliphatischen bzw. aromatischen Carbonsäureestern unerwartete synergistische Effekte erzielen lassen und man nur relativ geringen Mengen Detergentien benötigt.

Demgemäß werden gemäß der Erfindung Kraftstoffe für Verbrennungsmaschinen vorgeschlagen, enthaltend geringe Mengen an Additiven, bestehend aus

a) an sich bekannten Amino- oder Amidgruppen enthaltenden Detergentien zur Reinigung bzw. Reinhaltung des Einlaßsystems und

b) als Trägeröl einer Mischung aus

ba) Polyethern auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer Molmasse von mindestens 500 und

bb) Estern aus Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren und Alkanolen oder Polyolen, wobei diese Ester eine Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100 °C aufweisen, wobei das Gewichtsverhältnis der Polyether zu den Estern 20:80 bis 80:20 beträgt.

Die im Kraftstoff enthaltene Menge der Mischung (b) beträgt in der Regel 50 bis 5000 ppm, bevorzugt 100 bis 2000 ppm, die von (a) im allgemeinen 50 bis 1000 ppm, vorzugsweise 50 bis 400 ppm.

Unter Kraftstoffen für Verbrennungsmaschinen versteht man organische, meist überwiegend kohlenwasserstoffhaltige Flüssigkeiten, die für den Betrieb von Otto-, Wankel- und Dieselmotoren geeignet sind. Neben Fraktionen der Rohölverarbeitung sind auch Kohlenwasserstoffe der Kohlehydrierung, Alkohole unterschiedlichster Herkunft und Zusammensetzung und Ether wie z.B. Methyltertiärbuthylether darin enthalten. Die zulässigen Gemische sind weltweit meist national festgelegt.

Als Amino- oder Amidgruppen enthaltende Detergentien (a) kommen beispielsweise in Betracht:

A Polyisobutylamin erhalten durch Hydroformylierung (Oxierung) von reaktivem Polyisobutyl, mittlere Molmasse 1000, zu Polyisobutylalkohol und nachfolgender reduktiver Aminierung mit Ammoniak zum Polyisobutylamin,

B Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamintetraessigsäure mit Mono-isotridecylamin im Molverhältnis 1:3 gemäß DE-OS 26 24 630,

C Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTE) mit einem Gemisch aus Mono-isotridecylamin und Di-isotridecylamin (1:1 Gew.-Teile) im Molverhältnis 1:3,5 gemäß DE-OS 26 24 630,

D Umsetzung von Isononansäure mit Diethylentriamin im Molverhältnis 2:1 und nachfolgender Reaktion des Isononansäurediethylentriamindiamids mit 30 Mol Buten-1-oxid zum entsprechenden Butoxilat gemäß EP-A 81744.

Auch Polybutenamine, hergestellt nach anderen Verfahren (z.B. durch Chlorierung von Polyisobutyl, Molmasse 1000 und Nachfolgereaktion mit Mono- oder Diaminen bzw. Oligo-aminen wie Diethylentriamin, Triethylentetramin sowie Alkanolaminen, wie Aminoethylethanolamin) kommen gleichermaßen in Betracht.

Ferner sind Polycarbonsäureamide (z.B. Phthalamide oder -imide) Amide und/oder Imide der Nitrilotriessigsäure erhalten durch Umsetzung der Säuren (ggf. der Anhydride) mit langkettigen Mono- oder Polyaminen (C₈ bis C₁₈) oder Fettaminen z.B. Kokosfettamin bzw. Dicocosamin aber auch z.B. Ölsäurediethylentriamindiamid zu nennen.

Als Polyether (ba) kommen allgemein Polyalkylenoxide in Betracht. Um als Trägeröle wirksam zu sein, müssen die Polyether mindestens Molmassen oberhalb 500 haben. Die Viskosität dieser Polyether ist meist deutlich höher als die der weiter unten beschriebenen Ester. Polyalkylenoxide verfügen in den meisten Fällen über hohe Viskositätsindizes. Dies macht sie vor allem in Kombination mit Estern gemäß der Erfindung zu geeigneten Trägerölen um Additivpakete zu formulieren, die nicht zum sog. "Ventilkleben bzw. Ventilstecken" neigen. Als Startmolekül für die Polyalkylenoxide eignen sich aliphatische und aromatische Mono-, Di- oder Polyalkohole aber auch Amine oder Amide und Alkylphenole.

Bevorzugte Olefinoxide für geeignete Polyether sind Propylenoxid und Butenoxide sowie deren Mischungen. Aber auch Penten-oxid und höhere Oxide eignen sich für erfindungsgemäß kombinierbare Polyether.

Im einzelnen seien folgende Polyether genannt:

45

50

55

| Startermolekül | Butenoxid [mol] | Propenoxid [mol] |
|---------------------|--------------------|---------------------|
| 1 Hexandiol | 0 | 30 |
| 2 iso-Tridekanol | 15 | 22 |
| 3 iso-Tridekanol | 8 | 0 |
| 4 iso-Nonylphenol | 8 | 0 |
| 5 iso-Dodecylphenol | 0 | 12 |
| 6 iso-Tridecylamin | 24 | 0 |
| 7 Bisphenol A | 24 | 0 |

Ester gemäß bb) sind z.B. Ester aus aliphatischen bzw. aromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren mit langkettigen Alkoholen; sie sind mehr oder weniger viskose Flüssigkeiten. Als Trägeröle für Kraftstoffadditive eignen sich aber nur solche Ester mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100 °C.

Ferner eignen sich Polyolester (z.B. auf Basis Neopentylglykol, Pentaerythrit oder Trimethylolpropan mit entsprechenden Monocarbonsäuren) oder sog. Oligomer-Ester bzw. Polymer-Ester, z.B. solche auf Basis Dicarbonsäure, Polyol und Monoalkohol.

5 Ferner kommen Ester aromatischer Di-, Tri- und Tetracarbonsäure mit langkettigen aliphatischen, nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Alkoholen in Betracht, wobei die Gesamtkohlenstoffzahl der Ester mindestens 22 C-Atome und das Molekulargewicht 370 bis 1500, vorzugsweise 414 bis 1200 beträgt.

Als Ester seien insbesondere die Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und iso-Tridekanols und deren Gemische im einzelnen genannt.

10

Vergleichsversuche zur Demonstration der synergistischen Wirkung:

15 In der beigefügten Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse der systematischen Prüfung von Detergentien in Kombination mit verschiedenen Trägerölsystemen zusammengefaßt. Als Prüfverfahren wurde der Opel Kadett-Test (CEC-F-02-T-79) verwendet. Als Prüfkraftstoff diente ein Superbenzin, westdeutsche Raffinerieware, mit ROZ 98, verbleibt mit 0,15 g Pb/l. (Die Ablagerungsbildung im Opel Kadett-Prüfmotor schwankt unter den standardisierten Prüfbedingungen sehr stark mit der Qualität des verwendeten Prüfbenzins. Es wurde ein Prüfbenzin mit einer Ablagerungsbildung zwischen 300 und 450 mg pro Einlaßventil ausgewählt.) Die Ergebnisse in der Tabelle zeigen, daß bei Verwendung der reinen Detergentien Dosierungen von 600 bis 800 ppm erforderlich sind, um die Ablagerungen auf unter 10 mg pro Ventil zu reduzieren. Bei Dosierungen von 300 bis 400 ppm liegen die Ablagerungen durchschnittlich unter 50 mg pro Ventil und bei der Verwendung von nur 150 ppm der Detergentien ist noch mit Restablagerungen im Bereich von ca. 110 - 180 mg pro Ventil zu rechnen.

25 Bei alleiniger Verwendung von Estern als Kraftstoffadditive ohne Anwesenheit von Detergentien wurden im Dosierungsbereich der Ester von 500 - 800 ppm im Opel Kadett Test noch Restablagerungen im Bereich von 110 bis 200 mg pro Ventil festgestellt. Die Wirkung der Ester nimmt dabei bei einer Gesamtkohlenstoffatomzahl unterhalb C₃₆ deutlich ab.

Auch die alleinige Verwendung von Polyethern auf Basis Propylenoxid, Butylenoxid bzw. 30 Propylenoxid/Butylenoxid-Mischoxid im Dosierungsbereich von 400 bis 700 ppm ergab lediglich eine Reduzierung der Ablagerungen auf den Einlaßventilen auf Restwerte von ca. 80 bis 220 mg pro Ventil.

Durch den Beitrag der Trägeröle auf die Gesamtreinigungswirkung läßt sich die Konzentration aus Detergentien im Kraftstoffadditiv signifikant reduzieren. Dies ist wegen der oben geschilderten Nebenwirkungen äußerst erwünscht. Es wurden deshalb Untersuchungsreihen durchgeführt, bei denen einmal die 35 bekannten Detergentien in Kombination mit Estern allein sowie mit Polyethern allein im Opel Kadett-Test geprüft wurden. Die Detergentien wurden für diese Versuche jeweils in einer Dosierung von 150 bzw. 200 ppm eingesetzt. Die Dosierung der Ester lag zwischen 150 und 300 ppm. Die Tabelle 3 zeigt am Beispiel eines C₉/C₁₀-Oxoölphtalates bzw. des Tridecyltrimellitates, daß im Vergleich zu der Verwendung der Detergentien allein bzw. der Ester allein eine merkliche Reduzierung der Ablagerungsbildung erreicht werden kann. Bei Verwendung von Oxoölphtalat liegen die durchschnittlichen Restablagerungen zwischen 73 und 104 mg pro Ventil. Bei Verwendung von Triisotridecyltrimellitat liegen die durchschnittlichen Restablagerungen zwischen 62 und 78 mg pro Ventil.

Die alleinige Verwendung von Polyethern in Kombination mit den bekannten Detergentien zeigt, daß Polyether auf Basis aliphatischer Alkohole, alkoxiliert mit Butylenoxid, eine höhere Wirksamkeit gegenüber 45 gleichartig gestarteten Polyethern mit Propylenoxid/Butylenoxid/Mischoxid aufweisen. Im ersteren Fall lagen die durchschnittlichen Restablagerungen bei 68 bis 82 mg pro Ventil, im zweiten Fall selbst bei höherer Etherdosierung noch bei 84 - 93 mg pro Ventil. Alkylphenol-gestartete Polyether auf Basis Butylenoxid zeigen im Vergleich zu den mit aliphatischen Alkoholen gestarteten Polyethern eine bessere Wirksamkeit bei der alleinigen Kombination mit den bekannten Detergentien. Hier wurden durchschnittliche Restablagerungen von 30 - 45 mg pro Ventil festgestellt.

Gemäß der Erfindung wurden nun Ester und Polyether im Gemisch mit den bekannten Detergentien eingesetzt. Es zeigte sich, daß die synergistische Wirkung mit steigendem Molekulargewicht der Polyether zunimmt und in allen untersuchten Fällen durchschnittliche Restablagerungen von weniger als 20 mg pro Ventil festgestellt wurden. Als besonders wirksam erwiesen sich Trägerölgemische auf Basis von 55 Phthalsäure- und Trimellitsäureestern in Kombination mit Polyethern auf Basis Butylenoxid, wenn die Detergentkomponente auf einer Polybutenchemie basierte. Bei polareren Detergentien bringen Polyether auf Butenoxidbasis weniger Vorteile gegenüber Mischoxid oder reinem Propenoxid.

Tabelle 1

| Reinhaltung verschiedener Detergentien im Opel-Kadett Motor (Vergleichsversuche) | | | | | | | |
|--|---|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|---|
| Lfd. Nr. | DETERGENT Typ | Dosis (ppm) | ESTER Typ | Dosis (ppm) | ETHER Typ | Dosis (ppm) | Ventilablagungen OPEL-KADETT-TEST (mg/Ventil) |
| 1 | Polyisobutylamin, MW ca. 1000 ca. $C_{72}H_{145}NH_2$ (A) | 150 | - | - | - | - | 114 |
| 2 | EdTE-tridecyl-diamidimid (B) | 150 | - | - | - | - | 178 |
| 3 | EdTE-tridecyl-tetramid (C) | 150 | - | - | - | - | 156 |
| 4 | Isononsäurediethylen-Triamid-Butoxilat (D) | 150 | - | - | - | - | 128 |
| 5 | A | 300 | - | - | - | - | 39 |
| 6 | B | 400 | - | - | - | - | 48 |
| 7 | C | 300 | - | - | - | - | 44 |
| 8 | D | 400 | - | - | - | - | 38 |
| 9 | A | 600 | - | - | - | - | < 10 |
| 10 | B | 800 | - | - | - | - | < 10 |
| 11 | C | 600 | - | - | - | - | < 10 |
| 12 | D | 800 | - | - | - | - | < 10 |

Tabelle 2: Reinhaltewirkung von Estern bzw. Polyethern auf die Einlaßventile im Opel-Kadett Motor
(Vergleichsversuche)

| Lfd. Nr. | ESTER Typ | Dosis (ppm) | ETHER Typ | Dosis (ppm) | Ventilablagerungen OPEL-KADETT-TEST (mg/Ventil) |
|-------------|---|----------------|--------------|----------------|---|
| 13 | Bicyclo[2.2.2]octen- tetracarbonsäuretetra- ethylhexylester (E) | 600 | | | 178 |
| 14 | C ₉ /C ₁₀ -Oxoölphtalat (F) | 600 | | | 172 |
| 15 | Trimellithsäure-triiso- tridecylester (G) | 600 | | | 111 |
| 16 | Trimellithsäure-triiso- nonylester (H) | 600 | | | 118 |
| 17 | Adipinsäurediisotri- decylester (I) | 600 | | | 254 |
| 18 | Polyether aus Tridecanol umgesetzt mit 8 Mol Buten-1-oxid (K) | | | 600 | 202 |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Lfd. Nr. | ESTER Typ | Dosis (ppm) | ETHER Typ | Dosis (ppm) | Ventilablagerungen OPEL-KADETT-TEST (mg/Ventil) |
|-------------|--------------|----------------|--|----------------|---|
| 19 | | | Polyether aus Tridecanol umgesetzt mit einem Gemisch aus Propylen- oxid und Buten-1-oxid (1:1) (L) | 600 | 242 |
| 20 | | | Polyether aus Isononyl- phenol umgesetzt mit 8 Mol Buten-1-oxid (M) | 600 | 140 |

Tabelle 3: Reinhaltewirkung von Kombination aus Detergentien und Estern bzw. Detergentien und Polyethern auf die Einlaßventile im Opel-Kadett Motor (Vergleichsversuche)

| Lfd. Nr. | DETERGENT Typ | Dosis (ppm) | ESTER Typ | Dosis (ppm) | ETHER Typ | Dosis (ppm) | Ventilablagerungen OPEL-KADETT-TEST (mg/Ventil) |
|----------|---------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|---|
| 21 | A | 200 | F | 400 | - | - | 73 |
| 22 | B | 200 | F | 400 | - | - | 96 |
| 23 | C | 200 | F | 400 | - | - | 104 |
| 24 | D | 200 | F | 400 | - | - | 82 |
| 25 | A | 200 | G | 400 | - | - | 62 |
| 26 | B | 200 | G | 400 | - | - | 74 |
| 27 | C | 200 | G | 400 | - | - | 72 |
| 28 | D | 200 | G | 400 | - | - | 78 |
| 29 | B | 200 | | | K | | 68 |
| 30 | B | 200 | | | K | | 76 |
| 31 | C | 200 | | | K | | 73 |
| 32 | D | 200 | | | K | | 82 |
| 33 | A*) | 200 | | | L | | 88 |
| 34 | B | 200 | | | L | | 93 |
| 35 | C | 200 | | | L | | 84 |
| 36 | D | 200 | | | L | | 85 |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Lfd. Nr. | DETERGENT Typ | Dosis (ppm) | ESTER Typ | Dosis (ppm) | ETHER Typ | Dosis (ppm) | Ventilablagerungen OPEL-KADETT-TEST (mg/Ventil) |
|-------------|------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|---|
| 37 | A*) | 200 | | | M | | 30 |
| 38 | B | 200 | | | M | | 42 |
| 39 | C | 200 | | | M | | 38 |
| 40 | D | 200 | | | M | | 45 |

*) Polybutenamin aus Polyisobuten (Mw 1000) nach Chlorierung mit Diethylenetriamin umgesetzt

Tabelle 4

| Reinhaltewirkung von erfindungsgemäßen Trägerölgemischen aus Estern und Polyethern auf die Einlaßventile im Opel-Kadett Motor | | | | | | | |
|---|---------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|---|
| Lfd. Nr. | DETERGENT Typ | Dosis (ppm) | ESTER Typ | Dosis (ppm) | ETHER Typ | Dosis (ppm) | Ventilablagerungen OPEL-KADETT-TEST (mg/Ventil) |
| 41 | A | 200 | F | 200 | K | 200 | 18 |
| 42 | A | 200 | G | 300 | K | 100 | < 5 |
| 43 | A | 200 | I | 100 | K | 300 | < 10 |
| 44 | A | 200 | G | 300 | L | 100 | < 10 |
| 45 | A | 200 | F | 300 | K | 100 | < 10 |
| 46 | B | 200 | H | 200 | K | 200 | < 10 |
| 47 | B | 200 | G | 300 | K | 100 | < 10 |
| 48 | D | 200 | G | 200 | L | 200 | < 10 |
| 49 | D | 200 | F | 200 | L | 200 | 17 |
| 50 | A | 100 | G | 300 | K | 100 | < 5 |
| | B | 100 | | | | | |
| 51 | A | 100 | H | 300 | L | 100 | < 5 |
| | D | 100 | | | | | |

Durch die erfindungsgemäßen Kraftstoffe basierend auf Detergentdosierungen von nur 100 bis 200 ppm in Kombination mit den Polyether/ester-Trägerölgemischen war es möglich, das unerwünschte Phänomen des Ventilklebens auf sehr befriedigende Art und Weise zu lösen.

5 Z · Prüfung des Ventilklebeeffektes wird ein Volkswagen-Transporter mit einem 1,9 l (44 kW) Boxermotor (wassergekühlt) einem Straßenfahrprogramm unterzogen. Das Straßenfahrprogramm läuft unter folgenden Bedingungen ab:

10 km Fahrstrecke mit einer Geschwindigkeit von 50 km/h

10 Min. Stillstand

10 10 km Fahrstrecke mit einer Geschwindigkeit von 60 km/h

10 Min. Stillstand

Der Zyklus wird solange wiederholt bis ca. 130 km Fahrstrecke an einem Tag gefahren sind. Nach einer Standzeit des Fahrzeugs über Nacht (Temperaturen $+5^{\circ}\text{C}$ bis -5°C) werden die Ventilschäfte der Einlaßventile mit Hilfe eines Motoskops visuell beurteilt. Danach wird bei abmontiertem Ausgangkrümmer
15 ein Kompressionsdiagramm erstellt. Nach wieder kompletter Montage des Motors werden Startversuche gemacht. Es wird das Startverhalten und der Motorlauf unmittelbar nach dem Start beschrieben.

Die nachfolgende Tabelle 5 zeigt Ergebnisse aus dem obenbeschriebenen Volkswagen-ventilklebetest. Die Vorteile bei Verwendung der erfindungsgemäßen Ester/Polyether-Trägerölgemische sind offenkundig.

Wie bereits erwähnt, reichern sich schwerflüchtige unverdampfbare Additivkomponenten im Laufe eines
20 Ölwechselintervalles konstruktionsbedingt im Ölsumpf eines Motors an. Durch die über die Ölwanne zirkulierenden sog. "blow-by Gase", die u.a. teilverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide (NOX) enthalten, kommt es bei den hohen Ölsumpftemperaturen von 120 bis 150°C zu chemischen Folgereaktionen. Olefinhaltige Benzinkomponenten sowie hochsiedende aromatische Benzinfraktionen, aber auch die im
25 ölsumpf befindlichen Schmieröladditive werden Nitrierungsreaktion unterworfen. In der weiteren Folge kommt es zu Polymerisationen und Verharzungen, die schließlich von den im Motorenöl befindlichen Dispergatoren nicht mehr getragen werden können. Ölaufdickungen, Ausfällungen und Ölverschlämmungen sind die Folge. Polyisobutylamine verhalten sich hinsichtlich der Schlamm Bildung im Motorenöl unkritisch. In einigen Fällen, wenn der Polyisobutenrest mit einer dispergierenden Polyamingruppe verknüpft ist,
30 tragen solche Polyisobutenamine sogar zu einer Verbesserung des Schlammverhaltens in Motorenölen bei. Detergentien anderer chemischer Struktur, insbesondere solche mit Amid- oder Imidgruppierungen sind nur bei entsprechend niedriger Dosierung hinsichtlich der Schlamm Bildung im Motorenöl als unkritisch anzusehen.

35

40

45

50

55

Tabelle 5

| Ventilkelebetest im 1,9 l VW-Transporter (44 kW) mit wassergekühltem Boxermotor | | | | | | | | | |
|---|------------------|---------------------|---------------------|--|---------------------|-------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Lfd. Nr. | Typ | Additiv Dosis (ppm) | Testtemperatur (°C) | Ablagerungen an den Ventilschäften ¹⁾ | Kompressionsverlust | | Startverhalten ²⁾ | Motorlaufnach dem Start ³⁾ | Bemerkung |
| | | | | | ja/nein | in Zylinder | | | |
| 9 | A | 600 | -1 | ++ | ja | 4 | b) | ● | Vergleichsversuche |
| 52 | A ^{*)} | 600 | -3 | +++ | ja | 1 - 4 | c) | ● | |
| 6 | B | 400 | -5 | ++ | ja | 1 | c) | - | |
| 10 | B | 800 | -3 | +++ | ja | 1 - 4 | c) | - | |
| 53 | A ^{**)} | 400 | -3 | +++ | ja | 1 - 4 | c) | - | |
| 43 | A, I, K | 200/100/500 | -5 | - | nein | - | a) | ● | Versuche gemäß Erfindung |
| 45 | A, F, K | 200/400/200 | -2 | + | nein | - | b) | ● | |
| 48 | D, G, L | 200/400/200 | -6 | - | nein | - | a) | ● | |
| 50 | A, B, G, K | 200/100/400/100 | -3 | - | nein | - | a) | ● | |
| 51 | A, D, H, L | 150/100/400/150 | -1 | - | nein | - | a) | ● | |

^{*)} vgl. Fußnote Tabelle 3^{**)} Polybutenamin mit mittlerer Molmasse 1250¹⁾ Bewertung:

+ + + stark

+ + mittel

+ gering

- keine

²⁾ Bewertung:

a) Motor startet innerhalb von 4 Sekunden

b) Motor startet nach 5 bis 10 Sekunden

c) Motor startet nicht

³⁾ Bewertung:

● Motor läuft problemlos rund

●● Motor läuft unruhig/stottert

Anspruch

5

1. Kraftstoffe für Verbrennungsmaschinen, enthaltend geringe Mengen an Additiven, bestehend aus
a) an sich bekannten Amino- oder Amidogruppen enthaltenden Detergentien zur Reinigung bzw. Reinhaltung des Einlaßsystems und
b) als Trägeröl einer Mischung aus

10

ba) Polyethern auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer Molmasse von mindestens 500 und

bb) Estern aus Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren und Alkanolen oder Polyolen, wobei diese Ester eine Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100 °C aufweisen.

wobei das Gewichtsverhältnis Polyether:Ester 20:80 bis 80:20 beträgt.

15

2. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe 50 bis 5000 ppm der Mischung (b) enthalten.

3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Detergentien (a) Polyisobutylamine verwendet werden.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 12 0840

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| X | GB-A-2 081 299 (EXXON) * Insgesamt * | 1,2 | C 10 L 1/14 |
| Y | --- | 3 | |
| Y | US-A-4 200 518 (MULVANY) * Insgesamt * | 3 | |
| X | --- | | |
| X | DE-A-2 112 937 (LUBRIZOL) * Insgesamt * | 1,2 | |
| X | --- | | |
| X | EP-A-0 061 895 (EXXON) * Insgesamt * | 1,2 | |
| Y | --- | | |
| Y | EP-A-0 277 345 (BASF) * Insgesamt * | 1,2,3 | |
| Y | --- | | |
| Y | EP-A-0 235 868 (SHELL) * Insgesamt * | 1-3 | |
| A | --- | | |
| A | EP-A-0 282 845 (BASF) * Insgesamt * | 1-3 | |
| A | --- | | |
| A | US-A-3 658 494 (DORER) * Insgesamt * | 1,2 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 10 L |
| Y | --- | | |
| Y | US-A-3 658 495 (DORER) * Insgesamt * | 1-3 | |
| D,Y | --- | | |
| D,Y | FR-A-2 096 298 (SHELL) * Insgesamt * | 1-3 | |
| A | --- | | |
| A | DE-A-3 611 230 (BASF) * Insgesamt * | 1-3 | |
| A | --- | | |
| A | FR-A-2 207 180 (BASF) * Insgesamt * | 1-3 | |
| | --- | | |
| | -/- | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 15-12-1989 | Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.E. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| D,A | EP-A-0 081 744 (BASF) * Insgesamt * ----- | 1,2 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 15-12-1989 | Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

